

501151

12 JUL 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juni 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/047781 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 231/38

A61K 7/13,

(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGE-
SELLSCHAFT; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/005031

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Mai 2003 (14.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 54 506.5 22. November 2002 (22.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÖTTEL, Otto
[DE/CH]; Route du Roule 6, CH-1723 Marly (CH).
GEIBEL, Wolfram [DE/DE]; Mazenodweg 5, 36088
Hünfeld (DE). MORAND, Emmanuel [CH/CH]; Route
de Romont 15, CH-1740 Neyruz (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

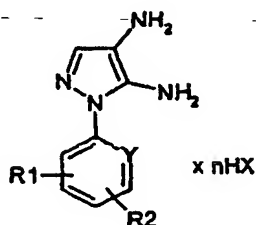
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: N-ARYL-4,5-DIAMINOPYRAZOLS AND DYES CONTAINING SAID COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: N-ARYL-4,5-DIAMINOPYRAZOLE UND DIESE VERBINDUNGEN ENTHALTENDE FÄRBEMITTEL



(57) Abstract: N-Aryl-4,5-diamino-pyrazol of formula (I) or the physiologically com-
patible salts thereof with organic or inorganic acids, and dyes for keratin fibres, contain-
ing said compounds.

(57) Zusammenfassung: N-Aryl-4,5-diamino-pyrazol der Formel (I) oder dessen phy-
siologisch vertäglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, sowie diese
Verbindungen enthaltende Färbemittel für Keratinfasern.

WO 2004/047781 A1

Beschreibung

N-Aryl-4,5-diaminopyrazole und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind neue, Aryl-substituierte 4,5-Diaminopyrazole sowie diese Verbindungen enthaltende Färbemittel für Keratinfasern.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Von besonderer Bedeutung sind nach wie vor Haarfärbemittel zur Färbung im Naturtonbereich. Daneben lassen sich durch Kombination geeigneter Oxidationsfarbstoff-Vorstufen auch zeitgemäß modische Farbnuancen erzeugen. Gegenwärtig im Modetrend liegen abgewandelte Naturtöne wie beispielsweise Brauntöne mit ausgeprägten Aubergine- oder Kupfer-Nuancen, insbesondere aber leuchtende Rottöne.

Neben der Erzeugung von Farbeffekten werden an Oxidationsfarbstoffe, die zur Behandlung menschlicher Haare vorgesehen sind, eine Vielzahl anderer Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein, und die erzielten Haarfärbungen sollen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Reibeechtheit und Stabilität gegenüber Schampoonierung sowie eine

ausreichende Beständigkeit gegenüber Schweißabsonderungen aufweisen. Außerdem ist es erforderlich, dass durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Zur Abdeckung des nach wie vor wichtigen Rotbereichs wurde in der Vergangenheit überwiegend 4-Aminophenol als Entwickler verwendet. Wegen Bedenken in Bezug auf die physiologische Verträglichkeit dieser Substanz wurden auch Pyridin- und Pyrimidinderivate eingesetzt, die allerdings in färberischer Hinsicht nicht zufriedenstellen konnten. Eine signifikante Verbesserung der Farbstabilität im Rotbereich wurde erstmals durch den Austausch von p-Aminophenol durch die in der EP-A 0 375 977 beschriebenen 4,5-Diamino-pyrazole erzielt. Weiterhin sind aus der DE-A 101 09 806 Kombinationen von substituierten Pyrazolonen und 4,5-Diamino-pyrazolen zur Erzeugung von gelben bis orangen Nuancen bekannt.

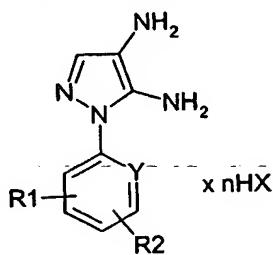
Während die meisten Oxidationsfarbstoffe auf ungeschädigtem Haar kaum Schwächen zeigen, können sich gravierende Unterschiede auf geschädigtem Haar ergeben. Der Friseur kennt daher aus seiner Alltagspraxis das Problem, dass Farbstoffe nicht gleichmäßig auf das zu färbende Haar aufziehen. Während der Haaransatz in der Regel intakt ist, zeigen im Laufe der Zeit die Haarspitzen infolge von Witterungseinflüssen, häufigem Waschen und Kämmen eine Schädigung, die vom Haaransatz zur Haarspitze graduell zunimmt. Beim Färben solcher Haare kann infolge der ungleichmäßigen Haarbeschaffenheit zwischen Ansatz und Spitzen ein ungleichmäßiges Färbeergebnis erhalten werden. Ein weiteres Problem besteht darin, dass die Farbstoffe beim Waschen aus den stärker

geschädigten Haarpartien stärker ausgewaschen werden als aus ungeschädigten Haarpartien, was in Abhängigkeit vom Grad der jeweiligen Haarschädigung, nach einigen Haarwäschen immer deutlicher sichtbar werden kann. Der Kunde bemerkt dies insbesondere auch dadurch, dass die Haarspitzen stumpf aussehen.

Es bestand daher weiterhin ein Bedarf für Farbstoffe, die einerseits sehr brillante Nuancen erzeugen und andererseits über eine erheblich verbesserte Farbstabilität gegenüber Shampooen auf den verschiedensten Haarqualitäten, insbesondere auf durch Dauerwellen oder Blondieren geschädigtem Haar, verfügen. Weiterhin sollten die erzielten Farbnuancen ihre Brillanz auch nach mehreren Haarwäschen nicht verlieren.

Es wurde nunmehr gefunden, dass die im folgenden beschriebenen N-Aryl-4,5-diaminopyrazole der Formel (I) die vorgenannten Anforderungen in hervorragender Weise erfüllen, wobei neben einer bisher unerreichten Farbbrillanz und Farbtiefe mit diesen neuen Farbstoffen eine erheblich verbesserte Haltbarkeit erzielt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher N-Aryl-4,5-diaminopyrazole der Formel (I) oder deren physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren,



wobei

R1 und R2 unabhängig voneinander gleich einem Wasserstoffatom, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Monohydroxyalkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C3-C6-Dihydroxyalkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkoxygruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Hydroxyalkoxygruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C3-C6-Dihydroxyalkoxygruppe, einer Aminogruppe, einer C1-C4-Monoalkylaminogruppe, einer Di(C1-C4)-alkylaminogruppe, einer C1-C4-Aminoalkylgruppe, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer Difluormethylgruppe oder einer Trifluormethylgruppe ist;

Y ein Stickstoffatom oder eine C-R3-Gruppe darstellt, wobei C ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringes ist und R3 gleich einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Hydroxyalkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkoxygruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C2-C6-Hydroxyalkoxygruppe oder einer geradkettigen oder verzweigten C2-C6-Alkoxyalkoxygruppe ist;

X für einen Säurerest steht und n einen Wert von 0 bis 3 hat;

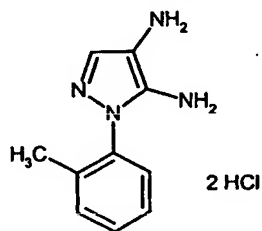
unter der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R1, R2 und R3 von Wasserstoff verschieden ist, wenn Y gleich einer CR3-Gruppe ist.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen gilt:

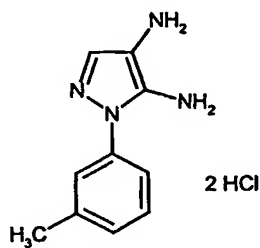
R1 und R2 stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine Aminogruppe oder eine Methoxygruppe; und Y steht für eine C-H-Gruppe, eine C-Cl-

Gruppe, eine C-Methyl-Gruppe oder eine C-Ethyl-Gruppe, und insbesondere ein Stickstoffatom, wobei mindestens einer der Reste R1 und R2 nicht gleich Wasserstoff ist, wenn Y für eine C-H-Gruppe steht.

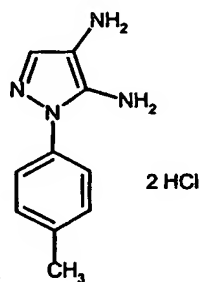
Besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formel (I):



1-(2-Methylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid (I-a)

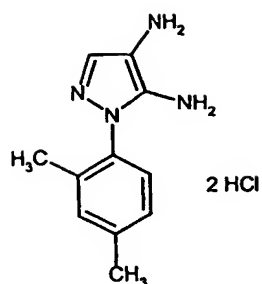


1-(3-Methylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid (I-b)

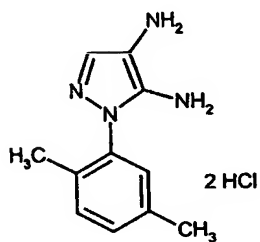


1-(4-Methylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid (I-c)

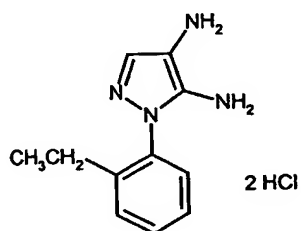
6



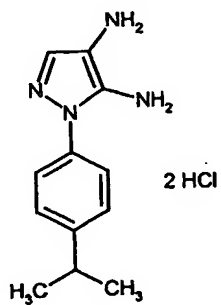
1-(2,4-Dimethylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid (I-d)



1-(2,5-Dimethylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid (I-e)

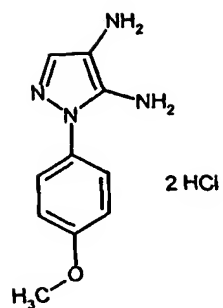


1-(2-Ethylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid (I-f)

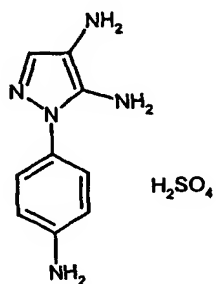


1-(4-Isopropylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid (I-g)

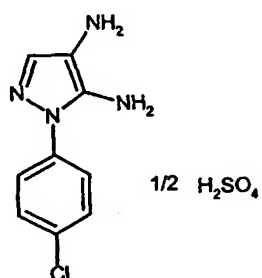
7



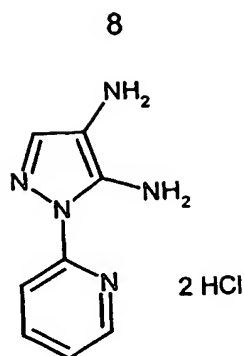
1-(4-Methoxyphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid (I-h)



1-(4-Aminophenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-sulfat(1:1) (I-i)



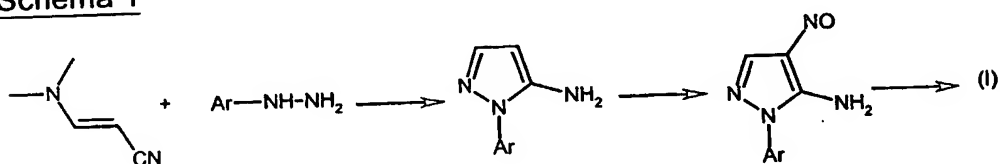
1-(4-Chlorphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-sulfat (2:1) (I-k)



1-(2-Pyridinyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid (I-I)

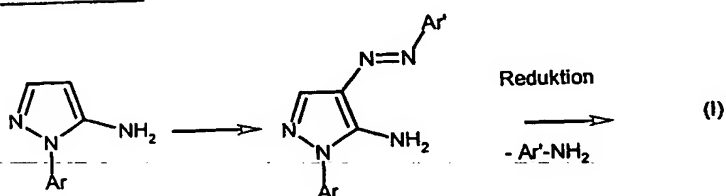
Die Verbindungen der Formel (I) können in Analogie zu bekannten Methoden, beispielsweise durch Zyklisierung eines Arylhydrazins mit Methoxyacrylnitril, Ethoxyacrylnitril oder Chloracrylnitril, oder aber in idealer Weise mit Dimethylaminoacrylnitril nach dem in Schema 1 dargestellten allgemeinen Verfahren, hergestellt werden:

Schema 1



In bestimmten Fällen kann es aber von präparativem Vorteil sein, in der in Schema 2 skizzierten Weise die 5-Aminopyrazole mit einem Diazoniumsalz zunächst zu Azofarbstoffen umzusetzen um nach deren Spaltung die Verbindungen der Formel (I) zu isolieren.

Schema 2



Zur Herstellung der Azo-Zwischenstufen eignen sich in hervorragender Weise Anilin, durch eine oder mehrere C1-C6-Gruppen substituierte Aniline oder Anisidine, Sulfanilsäure, Metanilsäure, Orthanilsäure, p-Aminobenzoessäure, m-Aminobenzoessäure sowie 5-Aminoisophthalsäure. Unter diesen Verbindungen sind Sulfanilsäure, p-Aminobenzoessäure und 5-Aminoisophthalsäure besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen N-Aryl-4,5-diaminopyrazole der Formel (I) werden zwecks besserer Handhabung nicht in Form ihrer freien Basen, sondern vorzugsweise in Form der oxidationsunempfindlicheren entsprechenden Salze isoliert. Als Säuren können hierbei anorganische oder organische Säuren eingesetzt werden, wobei Zitronensäure, Weinsäure, Phosphorsäure und insbesondere Salzsäure oder Schwefelsäure bevorzugt sind.

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich hervorragend als Farbstoff-Vorstufen im oxidativen System zum Färben von Keratinfasern. Obwohl sich die Verbindungen insbesondere für die Verwendung zur Färbung von Keratinfasern, beispielsweise Wolle, Seide oder Haaren -insbesondere menschliche Haare-, eignen, ist es prinzipiell auch möglich, mit diesen Verbindungen andere natürliche oder synthetische Fasern, beispielsweise Baumwolle oder Nylon 66, zu färben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Pelzen, Federn oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens ein N-Aryl-4,5-diamino-

pyrazol der allgemeinen Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz enthält.

Die N-Aryl-4,5-diaminopyrazole der Formel (I) sind in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 6 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl alleine als auch in Kombination mit bekannten Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen, die üblicherweise in oxidativen Färbesystemen zur Färbung von Fasermaterialien Verwendung finden, eingesetzt werden.

Als geeignete Kupplersubstanzen können insbesondere genannt werden: N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1-(3-methoxypropoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-

diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 1,3-Dihydroxy-2,4-dimethyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 4-Hydroxy-indol, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion, oder deren Salze.

Zur Herstellung von naturnahen Tönen und modischen Rottönen ist es besonders vorteilhaft, Verbindungen der Formel (I) in Kombination mit zusätzlichen Entwicklersubstanzen einzusetzen. Als Entwicklersubstanzen

kommen p-Phenylendiamine, p-Aminophenole sowie weitere 4,5-Diaminopyrazole, oder deren Salze in Betracht.

Insbesondere sind die folgenden Entwicklersubstanzen zu nennen:

1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)-(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4-methylbenzyl)-1H-pyrazol, 1-(4-Chlorbenzyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-pentyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-benzyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4-methoxybenzyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol und 2-Amino-5-methyl-phenol oder deren Salze.

Die vorgenannten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen können jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander verwendet werden, wobei die vorgenannten bekannten Entwicklersubstanzen und Kuppler-



substanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,2 und 6 Gewichtsprozent, enthalten sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin oder 3-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin, sowie ferner übliche natürliche, naturidentische oder synthetische direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der anionischen (sauren) und kationischen (basischen) Farbstoffe, der Triarylmethanfarbstoffe, der Nitrofarbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe und der Azofarbstoffe enthalten, zum Beispiel natürliche Farbstoffe wie Indigo oder Henna, Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-amino-phenyl)-(4'-imino-2",5"-cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'-amino-3'-methyl-phenyl)-(4"-imino-3"-methyl-2",5"cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Amino-phenyl)-azo]-5hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoantrachinon.

Die Gesamtkonzentration an direktziehenden Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Selbstverständlich können die Farbstoffe, sofern es Basen sind, auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Kombinationen der Verbindungen der Formel (I) mit oxidativen Haarfarbvorstufen und/oder direktziehenden Farbstoffen werden zur Färbung in einer geeigneten Farbträgermasse appliziert.

Darüber hinaus können in dem Färbemittel noch weitere übliche Zusatzstoffe, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Penetrationsmittel, Puffersysteme, Komplexbildner, Konservierungsstoffe, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Paste, eine Creme, ein Gel, eine Emulsion oder eine Aerosolzubereitung sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothersäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak oder organischen Aminen, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder aber Aminosäuren oder anorganischen Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, erfolgt. Ebenfalls ist es möglich, Kombinationen der vorgenannten Verbindungen, insbesondere eine Kombination von Ammoniak und Monoethanolamin, zu verwenden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen

anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel (pH = 6 bis 11,5) unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel (pH = 2 bis 6,5). Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Haarfärbemittels stellt sich hierbei auf einen pH-Wert ein, der durch die Alkalimenge in der Farbträgermasse und die Säuremenge im Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis bestimmt wird. Je nach Zusammensetzung kann das gebrauchsfertige Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren und einen pH-Wert von etwa 3 und 11, vorzugsweise etwa 5 bis 10, aufweisen.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Bezogen auf einen Gehalt an freiem Wasserstoffperoxid von 6 Prozent im Oxidationsmittel beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel etwa 5:1 bis 1:2, vorzugsweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet.

Man trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf und läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10

bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und falls erforderlich mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel mit einem Gehalt an N-Aryl-4,5-diaminopyrazolen der Formel (I) ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, insbesondere im Bereich der modischen Rottöne. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbtintensität und Leuchtkraft aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Färbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich insbesondere darin, dass diese Mittel auch unterschiedlich stark vorgeschädigtem Haar eine gleichmässige und haltbare Anfärbung ermöglichen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.



Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von 1-(4-Methoxyphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid

Stufe 1.1: 5-Amino-1-(4-methoxyphenyl)-1H-pyrazol

20,43 g (117 mmol) 4-Methoxyphenylhydrazin-hydrochlorid und 12,5 g (130 mmol) 3-Dimethylamino-acrylnitril werden in 200 ml Methanol 2 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung abkühlen und gießt auf 600 ml Eiswasser, wobei das 5-Amino-1-(4-methoxyphenyl)-pyrazol ausfällt. Abfiltrieren und Trocknen ergeben 17,4 g (92 mmol, 79 % der Theorie) eines violettstichigen Produktes.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ = 3,60 ppm (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 7,0 Hz, 2H); 3,67 ppm (s, 3H); 6,81 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 11,0 Hz, 2H); 6,85 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 11,0 Hz, 2H); 7,00 ppm (t, $^4J_{\text{HH}}$ = 7,0 Hz, 1H); 9,90 ppm (s, 1H).

Stufe 1.2: 5-Amino-1-(4-methoxyphenyl)-4-nitroso-pyrazol-hydrochlorid

17,4 g (92 mmol) 5-Amino-1-(4-methoxyphenyl)-pyrazol aus Stufe 1.1 werden in 200 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 52,4 g 32%iger Salzsäure versetzt und auf 0 bis 5 °C gekühlt. Anschließend werden unter Rühren 11,8 g (101 mmol) Isopentylnitrit so zugetropft, dass die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Es bildet sich allmählich ein bräunlicher Niederschlag, der nach 2stündigem Weiterrühren im Eisbad abgesaugt und mit wenig Tetrahydrofuran nachgewaschen wird. Nach dem Trocknen erhält man

16,4 g (64 mmol, 70 % der Theorie) 5-Amino-1-(4-methoxyphenyl)-4-nitroso-pyrazol-hydrochlorid.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 3,83 ppm (s, 3H); 7,0 ppm (s breit, 3H); 7,11 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 15 Hz, 2H); 7,45 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 15 Hz, 2H); 8,75 ppm (s, 1H).

Stufe 1.3: 1-(4-Methoxyphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid

8,0 g (31 mmol) 5-Amino-1-(4-methoxyphenyl)-4-nitroso-pyrazol-hydrochlorid aus Stufe 1.2 werden in 200 ml Ethanol 6 Stunden lang an 0,8 g Pd/C (10%ig) bei 8 bar Wasserstoffdruck hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und den Reaktionsansatz auf etwa 30 ml Gesamtvolumen aufkonzentriert. Nach Versetzen mit 40 ml einer 3molaren ethanolischen Salzsäure und Rühren im Eisbad kristallisiert das Produkt aus. Absaugen und Nachwaschen mit 50 ml Essigsäureethylester liefert 7,4 g (27 mmol, 86 % der Theorie) 1-(4-Methoxyphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 3,82 ppm (s, 3H); 5,29 ppm (s breit, 3H); 7,07 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 15 Hz, 2H); 7,44 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 15 Hz, 2H); 7,46 ppm (s, 1H); 10,04 ppm (s breit, 3H).

Beispiel 2: Herstellung von 1-(4-Isopropylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid

Stufe 2.1: 5-Amino-1-(4-isopropylphenyl)-1H-pyrazol

15,7 g (84 mmol) 4-Isopropyl-phenylhydrazin-hydrochlorid und 8,9 g (93 mmol) 3-Dimethylamino-acrylnitril werden in 150 ml Methanol 3 Stunden

lang unter Rückfluß erhitzt. Anschließend läßt man abkühlen und gießt auf 600 ml Eiswasser, wobei das 5-Amino-1-(4-isopropylphenyl)-pyrazol ausfällt. Abfiltrieren, nachwaschen mit 100 ml Wasser und Trocknen ergeben 14,9 g (74 mmol, 88 % der Theorie) beiges Produkt.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 1,17 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 11,3 Hz, 6H); 2,78 ppm (h, $^3J_{\text{HH}}$ = 11,3 Hz, 1H); 6,88 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 14,1 Hz, 2H); 7,05 ppm (s, 1H); 7,07 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 14,1 Hz, 2H); 10,02 ppm (s, 1H).

Stufe 2.2: 5-Amino-1-(4-isopropylphenyl)-4-nitroso-1H-pyrazol-hydrochlorid

14,9 g (74 mmol) 5-Amino-1-(4-isopropylphenyl)-pyrazol aus Stufe 2.1 werden in 130 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 42,2 g 32%iger Salzsäure versetzt und auf 0 bis 5 °C gekühlt. Anschließend werden unter Rühren 9,5 g (81 mmol) Isopentylnitrit so zugetropft, dass die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Es bildet sich allmählich ein gelblicher Niederschlag, der nach 1,5stündigem Weiterrühren im Eisbad abgesaugt und mit wenig Tetrahydrofuran nachgewaschen wird. Nach dem Trocknen erhält man 12,3 g (46,1 mmol, 62 % der Theorie) 5-Amino-1-(4-isopropylphenyl)-4-nitroso-1H-pyrazol-hydrochlorid.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 1,25 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 11,7 Hz, 6H); 2,99 ppm (h, $^3J_{\text{HH}}$ = 11,7 Hz, 1H); 7,45 ppm (m zentriert, 4H); 8,77 ppm (s, 1H).

Stufe 2.3: 4,5-Diamino-1-(4-isopropylphenyl)-1H-pyrazol-dihydrochlorid

6,0 g (22,5 mmol) 5-Amino-1-(4-isopropylphenyl)-4-nitroso-1H-pyrazol-hydrochlorid aus Stufe 2.2 werden in 150 ml Ethanol 6 Stunden lang an 0,6 g Pd/C (10%ig) bei 8 bar Wasserstoffdruck hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat auf etwa 20 ml Gesamtvolumen

aufkonzentriert. Nach Versetzen mit 40 ml einer 3molaren ethanolischen Salzsäure und Rühren im Eisbad kristallisiert das Produkt aus. Absaugen und Nachwaschen mit 50 ml Essigsäureethylester liefert 5 g (17,2 mmol, 77% der Theorie) 4,5-Diamino-1-(4-isopropylphenyl)-1H-pyrazol-dihydrochlorid als farbloses Produkt.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 1,24 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 11 Hz, 6H); 2,97 ppm (h, $^3J_{\text{HH}}$ = 11 Hz, 1H); 7,39 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 14,2 Hz, 2H); 7,47 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 14,2 Hz, 2H); 7,49 ppm (s, 1H); 7,61 ppm (s breit, 3H); 10,15 ppm (s breit, 3H).

Die in den nachfolgenden Beispielen 3 bis 9 beschriebenen N-Aryl-4,5-diaminopyrazole können in Analogie zu den Beispielen 1 und 2 unter Verwendung der entsprechenden Hydrazine hergestellt werden.

Beispiel 3: 1-(2-Methylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 2,06 ppm (s, 3H); 6,36 ppm (s breit, 3H); 7,26 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 12,8 Hz, 1H); 7,25-7,40 ppm (m, 3H); 7,49 ppm (s, 1H); 10,09 ppm (s breit, 3H).

Beispiel 4: 1-(3-Methylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 2,38 ppm (s, 3H); 7,00 ppm (s breit, 3H); 7,21 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 12,2 Hz, 1H); 7,30-7,45 ppm (m, 3H); 7,49 ppm (s, 1H); 10,14 ppm (s breit, 3H).

Beispiel 5: 1-(4-Methylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 2,37 ppm (s, 3H); 6,69 ppm (s breit, 3H); 7,32 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 13,8 Hz, 2H); 7,43 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 13,8 Hz, 2H); 7,47 ppm (s, 1H); 10,12 ppm (s breit, 3H).

Beispiel 6: 1-(2,4-Dimethylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 1,99 ppm (s, 3H); 2,32 ppm (s, 3H); 4,49 ppm (s breit, 3H); 7,14 ppm (m zentriert, 2H); 7,22 ppm (s, 1H); 7,49 ppm (s, 1H); 10,04 ppm (s breit, 3H).

Beispiel 7: 1-(2,5-Dimethylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 2,00 ppm (s, 3H); 2,32 ppm (s, 3H); 4,49 ppm (s breit, 3H); 7,07 ppm (s, 1H); 7,10-7,30 ppm (m, 2H); 7,46 ppm (s, 1H); 10,11 ppm (s breit, 3H).

Beispiel 8: 4,5-Diamino-1-(2-ethylphenyl)-1H-pyrazol-dihydrochlorid

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4 \times 2 \text{ HCl} \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ (M = 284,19)

	C	H	N	Cl
berechnet:	46,5 %	6,03 %	19,71 %	24,95 %
gefunden:	47,0 %	5,90 %	19,80 %	25,07 %

Beispiel 9: 1-(2-Pyridinyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 7,35 ppm (m, 1H); 7,57 ppm (s, 1H); 7,87 ppm (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 12 Hz, 1H); 8,45 ppm (m, 1H); 10,04 ppm (s breit, 3H).

Elementaranalyse: $C_8H_9N_5 \times 2 HCl$ ($M = 248,11$)

	C	H	N	Cl
berechnet :	38,73 %	4,47 %	28,23 %	28,58 %
gefunden :	39,1 %	4,3 %	27,7 %	28,4 %

Beispiel 10: 1-(4-Chlorphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-hemisulfat

Stufe 10.1: 5-Amino-1-(4-chlorphenyl)-pyrazol

21,5 g (0,12 mol) 4-Chlorphenylhydrazin-hydrochlorid werden in 150 ml Methanol suspendiert, mit 5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und unter Rückfluß erwärmt, wobei man eine klare, gelbbraue Lösung erhält. Zu dieser Lösung werden innerhalb von 30 Minuten 11,5 g (0,12 mol) Dimethylaminoacrylnitril zugetropft. Nach 1,5 Stunden unter Rückfluß wird das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend entfernt. Der verbliebene Rückstand wird in 40 ml Dimethylformamid aufgenommen und bei Raumtemperatur mit 9 ml konzentrierter Ammoniaklösung versetzt. Der dabei entstehende weiße Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Das klare Filtrat wird ohne weitere Behandlung in Stufe 10.2 eingesetzt.

Stufe 10.2: 5-Amino-1-(4-chlorphenyl)-4-(4-sulfophenylazo)-pyrazol

20,8 g (0,12 mol) Sulfanilsäure werden diazotiert und sodann unter fortgesetzter Eiskühlung mit 18,9 g (0,23 mol) Natriumacetat versetzt. Die Dimethylformamid-Lösung aus Stufe 10.1 wird innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Im Verlauf des Zutropfens verfärbt sich die Suspension von grau nach gelbbraun. Man rührt noch 2 Stunden lang bei 5 °C weiter und beläßt die Reaktionsmischung dann über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Das Reaktionsprodukt wird am folgenden Tag abfiltriert, der

feuchte Filterkuchen in 350 ml Dimethylformamid suspendiert, auf zirka 80 °C erwärmt und sodann zunächst mit 19,2 g (0,19 mol) Triethylamin und anschließend mit 100 ml Wasser versetzt, um das Zwischenprodukt zu lösen. Die klare Lösung wird zirka 15 Minuten lang in Gegenwart von 3,5 g Aktivkohle gerührt und warm filtriert. Der Filtrerrückstand wird mit wenig Wasser nachgewaschen. Das noch warme Filtrat wird anschließend mit 17,8 ml (0,21 mol) konzentrierter Salzsäure versetzt und die entstandene gelbe Suspension auf 0 bis 5 °C abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und 3 mal mit je 15 ml Isopropanol gewaschen. Der Rückstand wird bei 60 °C getrocknet. Es werden 23,8 g (63 % der Theorie) 5-Amino-1-(4-chlorphenyl)-4-(4-sulfophenylazo)-pyrazol erhalten. Schmelzpunkt: 260 °C (Zers.).

Stufe 10.3: 1-(4-Chlorphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-hemisulfat
20 g (52,9 mmol) 5-Amino-1-(4-chlorphenyl)-4-(4-sulfophenylazo)-pyrazol aus Stufe 10.2 wird in 200 ml Methanol und 20 ml Wasser an 2 g wasserfeuchtem Raneynickel (Wassergehalt: 50 %) bei 60 °C und einem Wasserstoffdruck von 2 bar 6 Stunden lang hydriert. Nach Entfernen des Katalysators unter Stickstoffatmosphäre wird anschließend nach und nach solange Ionenaustauscher Amberlyst A 26 (basische Form; etwa 44 g = 64 mmol) unter Rühren zum Filtrat zugegeben, bis im Filtrat mittels Dünnschichtchromatographie keine Sulfanilsäure mehr nachweisbar ist. Der Ionenaustauscher wird abfiltriert und 4mal mit je 50 ml Methanol ausgewaschen. Das Filtrat wird direkt in die vorbereitete Lösung aus 3 g (30 mmol) Schwefelsäure und 20 ml Methanol eingeleitet, wobei ein gelblicher, grobkristalliner Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird filtriert, mit wenig Isopropanol nachgewaschen und bei 60 °C im Vakuum

getrocknet. Es werden 8,9 g (35 mmol, 65 % der Theorie) Rohprodukt erhalten.

Zur Reinigung werden die 8,9 g (35 mmol) Rohprodukt in einer Mischung von 90 ml Isopropanol und 5 ml (40 mmol) Triethylamin gelöst. Das klare, hellrote Filtrat wird anschließend bei zirka 30 °C mit 1 g Aktivkohle etwa 15 Minuten lang gerührt und dann in eine Lösung aus 1 ml (20 mmol) konzentrierter Schwefelsäure und 100 ml Isopropanol filtriert. Die gebildete dicke Suspension wird im Eisbad abgekühlt, 30 Minuten lang nachgerührt und sodann filtriert. Der Niederschlag wird mit wenig Isopropanol nachgewaschen und bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,5 g (95,3 % der Theorie).

8,4 g (32 mmol) des erhaltenen Produktes werden bei Raumtemperatur durch dreißigminütiges Rühren in 40 ml Wasser und 2 ml Isopropanol umgelöst. Der Feststoff wird abfiltriert, zuerst mit wenig kaltem Wasser und dann mehrmals mit insgesamt 30 ml Isopropanol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft. Trocknen bei 60 °C im Vakuum ergibt 7,63 g (91,28 % der Theorie) 1-(4-Chlorphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-hemisulfat vom Schmelzpunkt 227,3 °C (Zers.)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 6,90 ppm (s sehr breit, 6H); 7,32 ppm (s, 1H);

7,54 ppm (d, ³J_{HH} = 14,8 Hz, 2H); 7,66 ppm (d, ³J_{HH} = 14,8 Hz, 2H).

Elementaranalyse C₉H₉ClN₄ x 0,5 H₂SO₄ (M = 257,65)

	C	H	N	S	Cl
berechnet :	41,96 %	3,91 %	21,75 %	6,22 %	13,75 %
gefunden :	42,08 %	3,64 %	21,80 %	6,14 %	13,65 %

Beispiel 11: 1-(4-Aminophenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-sulfat**Stufe 11.1: 5-Amino-1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrazol**

7,65 g (50 mmol) 4-Nitrophenylhydrazin werden in 70 ml Wasser und 10 ml n-Propanol suspendiert und auf zirka 50 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden anschließend 5 g (50 mmol) konzentrierte Salzsäure und 4,81 g (50 mmol) 3-Dimethylamino-acrylnitril zugegeben. Nach weiteren 15 Minuten werden innerhalb von 15 Minuten 3,8 ml (50 mmol) einer 25%igen Ammoniaklösung zugetropft. Sodann wird die Reaktionsmischung bis zur vollständigen Umsetzung des 3-Dimethylamino-acrylnitril bei zirka 50 °C weitergerührt (Dauer etwa 1 Stunde) und anschließend die entstandene dunkelbraune Suspension im Eisbad abgekühlt. Der Niederschlag wird filtriert, 3mal mit wenig kaltem Wasser gewaschen und sodann getrocknet. Rohausbeute: 9,4 g (46 mmol, 92 % der Theorie).

Das erhaltene Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung für in Stufe 11.2 verwendet werden. Eine für analytische Zwecke aus Acetonitril/ Wasser 1:1 umkristallisierte Probe hatte einen Schmelzpunkt von 166,7 °C.

Stufe 11.2: 5-Amino-1-(4-nitrophenyl)-4-(4-sulfophenylazo)-pyrazol

7,79 g (45 mmol) Sulfanilsäure werden diazotiert, mit 7,38 g (90 mmol) Natriumacetat versetzt und noch zirka 15 Minuten lang bei 0 bis 5 °C weitergerührt. Anschließend werden 9,2 g (45 mmol) 5-Amino-1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrazol aus Stufe 11.1 (gelöst in 20 ml Dimethylformamid) innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Im Verlauf des Zutropfens färbt sich die Reaktionsmischung gelbbraun und man erhält eine zunehmend dicker werdende Suspension. Man verdünnt die Suspension mit zirka 50 ml kaltem Wasser und läßt die Reaktionsmischung über Nacht bei

Raumtemperatur stehen. Anschließend wird der Niederschlag abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen. Das so erhaltene feuchte Rohprodukt (etwa 14 g) wird anschließend in 100 ml Isopropanol suspendiert, mit 10 ml (72 mmol) Triethylamin versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach zirka 30 Minuten wird die Reaktionsmischung leicht abgekühlt und tropfenweise mit 14,5 ml (112 mmol) einer 25%igen Salzsäurelösung versetzt, wobei eine dicke, ockergelbe Suspension entsteht. Man kühlt auf 0 bis 5 °C ab, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit wenig Essigsäureethylester nach. Der Rückstand wird bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Es werden 12,18 g (31,4 mmol, 69,7 % der Theorie) 5-Amino-1-(4-nitrophenyl)-4-(4-sulfophenylazo)-pyrazol mit Schmelzpunkt 135-136 °C (Zers.) erhalten.

Stufe 11.3: 1-(4 Aminophenyl)-4,5-diaminopyrazol-sulfat

11,65 g (30 mmol) 5-Amino-1-(4-nitrophenyl)-4-(4-sulfophenylazo)-pyrazol aus Stufe 11.2 werden in 140 ml Methanol suspendiert und an 0,3 g Pd/C (10%ig) bei 60 °C unter einem Wasserstoffvordruck von zirka 2 bar hydriert. Nach etwa 1 Stunde ist die Umsetzung beendet und der Ansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter Stickstoff wird der Katalysator abfiltriert und das Filtrat in Gegenwart von 22,2 g (etwa 32 mmol) Ionenaustauscher Amberlyst A 26 (stark basisch) solange gerührt, bis chromatographisch keine Sulfanilsäure mehr in der Lösung nachweisbar ist. Anschließend wird vom Ionenaustauscher unter Stickstoff abfiltriert und 3mal mit je 30 ml Methanol nachgewaschen. Das Filtrat wird anschließend sofort unter Rühren bei Raumtemperatur in eine Mischung aus 3,8 g (39 mmol) konzentrierter Schwefelsäure und 12 ml Methanol getropft. Die gebildete Suspension wird abgesaugt, mit wenig Methanol

gewaschen und im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Es werden 6,67 g (23,2 mmol, 77,4 % der Theorie) Rohprodukt erhalten.

Zur Reinigung werden unter Stickstoff 1,30 g (4,5 mmol) des Rohproduktes in 10 ml Isopropanol und 2,5 ml Wasser suspendiert und nach Zugabe von 1,4 ml (10 mmol) Triethylamin unter Erwärmen auf zirka 35 °C gelöst und mit 0,1 g Aktivkohle 15 Minuten lang gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle abgesaugt und die Lösung bei Raumtemperatur langsam mit 0,3 ml (5,5 mmol) konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wobei ein rötlicher Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Isopropanol nachgewaschen und im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Es werden 1,1 g (3,8 mmol, 85 % der Theorie) 1-(4-Aminophenyl)-4,5-diaminopyrazol-sulfat erhalten.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 3,52 ppm (s sehr breit, 6H); 5,23 ppm (s sehr breit, 2H); 6,66 ppm (d, ³J_{HH} = 14,4 Hz, 2H); 7,10 ppm (d, ³J_{HH} = 14,4 Hz, 2H); 7,37 ppm (s, 1H).

Elementaranalyse: C₉H₁₁N₅ x ½ H₂SO₄ (M = 257,69)

	C	H	N	S
berechnet :	37,64 %	4,56 %	24,38 %	11,14 %
gefunden :	37,76 %	4,67 %	24,23 %	11,02 %

Beispiel 12:

Oxidationshaarfärbemittel, basisch

0,30 g	Ascorbinsäure
0,40 g	Natriumsulfit
10,00 g	Natriumlaurylethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
7,85 g	Ethanol
X g	Pyrazol der Formel (I) nach Tabelle 1
Y g	Kuppler nach Tabelle 1

9,10 g Ammoniak, 25 %ige wässrige Lösung
ad 100,00 g Wasser, entmineralisiert

Unmittelbar vor der Anwendung werden 100 Gramm der vorstehenden Farbträgermasse mit 100 Gramm einer 6%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt und die erhaltene gebrauchsfertige Färbelösung in der erforderlichen Menge auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser ausgespült und getrocknet. Die erhaltenen Farbnuancen und L*a*b*-Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Färbebeispiele

Kuppler	m-Amino-phenol	Resorcin	5-Amino-2-methyl-phenol	2,4-Diamino-1-(2'-hydroxy-ethoxy)-benzol *2HCl	N-(3-Dimethyl-aminophenyl)-harnstoff
Entwickler	0,27 g	0,28 g	0,31 g	0,60 g	0,45 g
Pyrazol-derivat der Formel (I-a) 0,69 g	rot L: 35,6 a: 40,33 b: 19,57	himbeer L: 44,58 a: 35,58 b: 19,99	orange L: 48,97 a: 42,41 b: 44,20	rotviolett L: 26,34 a: 39,80 b: 5,28	stahlblau L: 28,15 a: 24,36 b: -25,58
Pyrazol-derivat der Formel (I-c) 0,69 g	rot L: 32,23 a: 37,59 b: 18,21	rosé-braun L: 41,69 a: 33,21 b: 22,90	orange L: 47,96 a: 45,36 b: 46,95	rotviolett L: 24,87 a: 38,59 b: 8,01	dunkelblau L: 23,15 a: 18,94 b: -15,01

Kuppler	m-Amino-phenol	Resorcin	5-Amino-2-methyl-phenol	2,4-Diamino-1-(2'-hydroxy-ethoxy)-benzol *2HCl	N-(3-Dimethyl-aminophenyl)-harnstoff
Entwickler	0,27 g	0,28 g	0,31 g	0,60 g	0,45 g
Pyrazol-derivat der Formel (I-b) 0,69 g	rot L: 31,43 a: 38,78 b: 17,43	rosé-braun L: 31,43 a: 38,78 b: 17,43	orange L: 48,51 a: 43,70 b: 46,04	rotviolett L: 25,46 a: 37,80 b: 7,31	stahlblau L: 23,28 a: 18,97 b: -16,52
Pyrazol-derivat der Formel (I-e) 0,69 g	rot L: 35,99 a: 41,85 b: 18,90	rosé-braun L: 42,58 a: 33,68 b: 22,52	orange L: 50,50 a: 43,31 b: 45,38	rotviolett L: 28,85 a: 40,77 b: 6,07	stahlblau L: 28,81 a: 25,84 b: -26,12
Pyrazol-derivat der Formel (I-d) 0,69 g	rot L: 33,55 a: 41,38 b: 17,10	himbeer L: 44,77 a: 37,69 b: 20,17	orange L: 49,92 a: 43,29 b: 44,47	rotviolett L: 27,16 a: 39,38 b: 4,38	stahlblau L: 26,14 a: 24,38 b: -24,96
Pyrazol-derivat der Formel (I-g) 0,72 g	rot L: 34,08 a: 35,64 b: 17,46	rehbraun L: 43,71 a: 30,44 b: 24,23	leuchtend orange L: 48,99 a: 41,94 b: 46,00	rotviolett L: 27,17 a: 36,49 b: 9,16	dunkelblau L: 27,39 a: 17,32 b: -13,58

Kuppler	m-Amino-phenol	Resorcin	5-Amino-2-methyl-phenol	2,4-Diamino-1-(2'-hydroxy-ethoxy)-benzol *2HCl	N-(3-Dimethyl-aminophenyl)-hamstoff
Entwickler	0,27 g	0,28 g	0,31 g	0,60 g	0,45 g
Pyrazol-derivat der Formel (I-f) 0,69 g	rot L: 36,28 a: 41,17 b: 21,53	himbeer L: 42,81 a: 36,66 b: 23,19	leuchtend orange L: 51,56 a: 41,95 b: 46,56	rotviolett L: 26,21 a: 39,29 b: 4,31	stahlblau L: 30,72 a: 23,82 b: -22,72
Pyrazol-derivat der Formel (I-k) 0,64 g	rot L: 33,71 a: 32,59 b: 20,30	rehbraun L: 45,81 a: 27,99 b: 27,92	orangerot L: 49,06 a: 42,60 b: 47,77	rotviolett L: 24,32 a: 35,11 b: 8,67	blau L: 26,97 a: 18,22 b: -12,63
Pyrazol-derivat der Formel (I-h) 0,69 g	rot L: 31,41 a: 39,10 b: 17,40	rot L: 31,43 a: 38,78 b: 17,43	leuchtend orange L: 46,01 a: 46,31 b: 45,91	rotviolett L: 24,27 a: 37,34 b: 7,44	blau L: 22,77 a: 20,25 b: -16,41
Pyrazol-derivat der Formel (I-i) 0,72 g	rot L: 30,05 a: 38,81 b: 18,26	himbeer L: 40,74 a: 35,42 b: 22,77	brillant – orange L: 43,46 a: 47,16 b: 42,63	rotviolett L: 22,93 a: 33,51 b: 4,02	dunkelblau L: 23,60 a: 18,86 b: -19,96

Kuppler	m-Amino-phenol	Resorcin	5-Amino-2-methyl-phenol	2,4-Diamino-1-(2'-hydroxy-ethoxy)-benzol *2HCl	N-(3-Dimethyl-aminophenyl)-harnstoff
Entwickler	0,27 g	0,28 g	0,31 g	0,60 g	0,45 g
Pyrazol-derivat der Formel (I-I)	rot	himbeer	brillant-orange	rotviolett	dunkelblau
0,62 g	L: 26,91 a: 36,72 b: 14,74	L: 41,90 a: 32,58 b: 22,41	L: 39,40 a: 48,25 b: 37,40	L: 20,79 a: 28,40 b: 5,18	L: 22,87 a: 19,33 b: -13,53

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen L*a*b*-Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter CR-300, ermittelt.

Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbtintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Beispiel 13: Cremeförmige Oxidationshaarfärbemittel, basisch

15,00 g	Cetylstearylalkohol (50/50)
5,00 g	Glycerinmonostearat
2,00 g	Cocamide DEA
10,00 g	Natriumlaurylethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
0,30 g	Ascorbinsäure

0,40 g	Natriumsulfit
X g	Farbstoffe nach Tabelle 2
4,50 g	Ammoniak, 25%ige wässrige Lösung
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Unmittelbar vor der Anwendung werden 100 Gramm der vorstehenden Farbträgermasse (pH = 10 bis 10,5) mit 100 Gramm einer 6%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt und das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel in der erforderlichen Menge auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser ausgespült und getrocknet.

Die erhaltenen Nuancen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Beispiel	13 a	13 b	13 c
Farbstoff			
4,5-Diamino-1-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol*2HCl	1,43 g		0,62 g
4,5-Diamino-1-(4'-isopropylphenyl)-pyrazol*2HCl		1,44 g	0,65 g
3-Amino-phenol			0,22 g
4-Amino-3-methyl-phenol	0,09 g		0,10 g
5-Amino-2-methyl-phenol	0,39 g		0,15 g
3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol	0,45 g		0,30 g
1,3-Dihydroxybenzol		0,56 g	
2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol*HCl	0,25 g	0,51 g	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Farbstoff \ Beispiel	13 a	13 b	13 c
2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitro-phenol		0,05 g	0,10 g
1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat			0,31 g
1,4-Diamino-2-(2'-hydroxyethyl)-benzol-sulfat			0,20 g
N-(3-(Dimethylamino)-phenyl)-harnstoff			0,34 g
erhaltene Nuance	leuchtend glutrot	leuchtend rotgold	aubergine + rotviolette Reflexe

Beispiel 14: Gelförmiges Oxidationshaarfärbemittel

15,00 g	Ölsäure
3,00 g	Glycerin
7,00 g	Isopropanol
0,50 g	Ascorbinsäure
0,40 g	Natriumsulfit
0,40 g	Natriumhydroxid
10,00 g	Ammoniak, 25%ige wässrige Lösung
0,90 g	1-(4-Aminophenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-sulfat(1:1)
0,31 g	1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat
0,20 g	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol-sulfat
0,10 g	4-Amino-3-methyl-phenol
0,46 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol-dihydrochlorid

0,33 g	5-((2-Hydroxyethyl)amino)-2-methyl-phenol
0,21 g	3-Amino-phenol
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Unmittelbar vor der Anwendung werden 100 Gramm der vorstehenden Farbträgermasse (pH = 10,8) mit 100 Gramm einer 6%igen wässrigen Wasserstoff-peroxidlösung vermischt und das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel in der erforderlichen Menge auf zu 50 % ergraues Humanhaar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet. Das Haar ist schwarz mit einem Auberginereflex gefärbt.

Beispiel 15: Cremeförmiges Oxidationshaarfärbemittel, sauer

15,00 g	Cetylstearylalkohol (50/50)
5,00 g	Glycerinmonostearat
2,00 g	Cocamide DEA
10,00 g	Natriumlaurylethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
0,30 g	Ascorbinsäure
0,40 g	Natriumsulfit
1,00 g	4,5-Diamino-1-(4-chlorphenyl)-pyrazol-hemisulfat
0,25 g	5-((2-Hydroxyethyl)amino)-1,3-benzodioxol-hydrochlorid
0,18 g	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
0,22 g	6-Amino-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazin-dihydrochlorid
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Unmittelbar vor der Anwendung werden 100 Gramm der vorstehenden Farbträgermasse (mit 25%igem Ammoniak auf pH= 6,6 eingestellt) mit 100 Gramm einer 6%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt und das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel in der erforderlichen Menge auf unterschiedliche Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Farbpflegeshampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet.

Es werden die folgenden Färbeergebnisse erhalten:

Büffelhaar, gebleicht: aubergine-farben;

zu 50% ergrautes Humanhaar: aubergine-farben, Grauanteile vollständig abgedeckt

mittelbraunes Humanhaar: dunkel aubergine-farben

Beispiel 16: Oxidationsfärbemittel

0,30 g	Ascorbinsäure
0,40 g	Natriumsulfit
10,00 g	Natriumlaurylethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
7,85 g	Ethanol
0,72 g	1-(4-Aminophenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-sulfat(1:1)
0,31 g	5-Amino-2-methylphenol
9,10 g	Ammoniak, 25 %ig
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Unmittelbar vor der Anwendung werden 100 Gramm der vorstehenden Farbträgermasse mit 100 Gramm einer 6%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt und das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel in der erforderlichen Menge auf gebleichtes Büffelhaar,

das einem stärker geschädigten Humanhaar entspricht, aufgetragen.
Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C werden die Haare mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser ausgespült und getrocknet. Es wird eine orange-rote Färbung erhalten.

Beispiel 17: Oxidationshaarfärbemittel

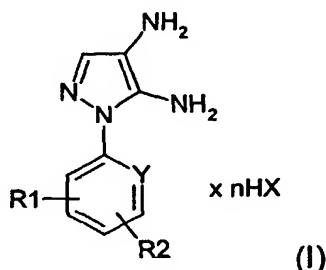
15,00 g	Cetylstearylalkohol (50/50)
5,00 g	Glycerinmonostearat
2,00 g	Cocamide DEA
10,00 g	Natriumlaurylathersulfat, 28%ige wässrige Lösung
0,30 g	Ascorbinsäure
0,40 g	Natriumsulfit
1,38 g	4,5-Diamino-1-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol x 2HCl
0,63 g	5-Amino-2-methylphenol
4,50 g	Ammoniak, 25%ige wässrige Lösung
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Unmittelbar vor der Anwendung werden 100 Gramm der vorstehenden Farbträgermasse mit 100 Gramm einer 6%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt und das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel in der erforderlichen Menge auf gebleichtes Büffelhaar, das einem stärker geschädigten Humanhaar entspricht, aufgetragen.
Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C werden die Haare mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser ausgespült und getrocknet.
Es wird eine ziegelrote Färbung erhalten.

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprozent dar.

Patentansprüche

1. N-Aryl-4,5-diamino-pyrazol der Formel (I) oder dessen physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren,



wobei

R1 und **R2** unabhängig voneinander gleich einem Wasserstoffatom, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Monohydroxyalkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C3-C6-Dihydroxyalkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkoxygruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Hydroxyalkoxygruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C3-C6-Dihydroxyalkoxygruppe, einer Aminogruppe, einer C1-C4-Monoalkylaminogruppe, einer Di(C1-C4)-alkylaminogruppe, einem Halogenatom, einer Difluormethylgruppe oder einer Trifluormethylgruppe ist;

Y ein Stickstoffatom oder eine **C-R3**-Gruppe darstellt, wobei **C** ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringes ist und **R3** gleich einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Hydroxyalkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1-C6-Alkoxygruppe, einer geradkettigen oder verzweigten

C2-C6-Hydroxyalkoxygruppe oder einer geradkettigen oder verzweigten C2-C6-Alkoxyalkoxygruppe ist;

X für einen Säurerest steht und n einen Wert von 0 bis 3 hat;
unter der Bedingung, dass mindestens einer der Reste R1, R2 und R3 von Wasserstoff verschieden ist, wenn Y gleich einer CR3-Gruppe ist.

2. N-Aryl-4,5-diamino-pyrazol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) gilt: R1 und R2 stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine Aminogruppe oder eine Methoxygruppe; und Y steht für eine C-H-Gruppe, eine C-Cl-Gruppe, eine C-Methyl-Gruppe oder eine C-Ethyl-Gruppe, und insbesondere ein Stickstoffatom, wobei mindestens einer der Reste R1 und R2 nicht gleich Wasserstoff ist, wenn Y für eine C-H-Gruppe steht.

3. N-Aryl-4,5-diamino-pyrazol nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Salz der Schwefelsäure, Salzsäure, Zitronensäure oder Weinsäure ist.

4. N-Aryl-4,5-diamino-pyrazol nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus 1-(2-Methylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid, 1-(3-Methylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid, 1-(4-Methylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid, 1-(2,4-Dimethylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid, 1-(2,5-Dimethylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid, 1-(2-Ethylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid, 1-(4-Isopropylphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid, 1-(4-Methoxyphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid, 1-(4-Amino-phenyl)-4,5-diamino-1H-

pyrazol-sulfat(1:1), 1-(4-Chlorphenyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-sulfat (2:1) und 1-(2-Pyridinyl)-4,5-diamino-1H-pyrazol-dihydrochlorid.

5. Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein N-Aryl-4,5-diamino-pyrazol nach einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es das N-Aryl-4,5-diamino-pyrazol in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthält.
7. Mittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich weitere Farbkomponenten aus der Gruppe bestehend aus Entwicklersubstanzen, Kupplersubstanzen, 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin, 3-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin, natürlichen Farbstoffen, naturidentischen Farbstoffen und synthetischen direktziehenden Farbstoffen enthält.
8. Gebrauchsfertiges Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Vermischen eines Färbemittels nach einem der Ansprüche 5 bis 7 mit einem Oxidationsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:3 erhalten wird.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das gebrauchsfertige Oxidationsfärbemittel einen pH-Wert von 3 bis 11 aufweist.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/05031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13 C07D231/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 03 008405 A (OREAL ;FESSMANN THILO (FR); TERRANOVA ERIC (FR)) 30 January 2003 (2003-01-30) Tabelle, Seite 5-7 claim 1	1-10
X	EP 0 375 977 A (WELLA AG) 4 July 1990 (1990-07-04) cited in the application claim 1	1-10
X	DE 200 13 156 U (WELLA AG) 23 November 2000 (2000-11-23) claims 1,4	1-10
A	US 2002/050013 A1 (BURANDE AGNES ET AL) 2 May 2002 (2002-05-02) the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2003

Date of mailing of the international search report

19/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bérillon, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05031

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03008405	A	30-01-2003	FR 2827603 A1 WO 03008405 A1	24-01-2003 30-01-2003
EP 0375977	A	04-07-1990	DE 3843892 A1 BR 8907273 A DE 58906903 D1 WO 9007504 A1 EP 0375977 A1 ES 2063101 T3 RU 2033147 C1 US 5061289 A	28-06-1990 12-03-1991 17-03-1994 12-07-1990 04-07-1990 01-01-1995 20-04-1995 29-10-1991
DE 20013156	U	19-10-2000	DE 20013156 U1	19-10-2000
US 2002050013	A1	02-05-2002	FR 2733749 A1 US 6338741 B1 AT 156998 T BR 9608393 A CA 2217333 A1 DE 69600054 D1 DE 69600054 T2 EP 0740931 A1 ES 2109111 T3 WO 9634591 A1 JP 2000186226 A JP 3128245 B2 JP 10506672 T PL 323132 A1 PL 185106 B1 RU 2168326 C2 US 6099592 A	08-11-1996 15-01-2002 15-09-1997 04-05-1999 07-11-1996 25-09-1997 15-01-1998 06-11-1996 01-01-1998 07-11-1996 04-07-2000 29-01-2001 30-06-1998 16-03-1998 28-02-2003 10-06-2001 08-08-2000

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05031

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13 C07D231/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 03 008405 A (OREAL ; FESSMANN THILO (FR); TERRANOVA ERIC (FR)) 30. Januar 2003 (2003-01-30) Tabelle, Seite 5-7 Anspruch 1	1-10
X	EP 0 375 977 A (WELLA AG) 4. Juli 1990 (1990-07-04) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-10
X	DE 200 13 156 U (WELLA AG) 23. November 2000 (2000-11-23) Ansprüche 1,4	1-10
A	US 2002/050013 A1 (BURANDE AGNES ET AL) 2. Mai 2002 (2002-05-02) das ganze Dokument	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. Juli 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bérillon, L

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/05031

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03008405	A	30-01-2003	FR	2827603 A1	24-01-2003
			WO	03008405 A1	30-01-2003
EP 0375977	A	04-07-1990	DE	3843892 A1	28-06-1990
			BR	8907273 A	12-03-1991
			DE	58906903 D1	17-03-1994
			WO	9007504 A1	12-07-1990
			EP	0375977 A1	04-07-1990
			ES	2063101 T3	01-01-1995
			RU	2033147 C1	20-04-1995
			US	5061289 A	29-10-1991
DE 20013156	U	19-10-2000	DE	20013156 U1	19-10-2000
US 2002050013	A1	02-05-2002	FR	2733749 A1	08-11-1996
			US	6338741 B1	15-01-2002
			AT	156998 T	15-09-1997
			BR	9608393 A	04-05-1999
			CA	2217333 A1	07-11-1996
			DE	69600054 D1	25-09-1997
			DE	69600054 T2	15-01-1998
			EP	0740931 A1	06-11-1996
			ES	2109111 T3	01-01-1998
			WO	9634591 A1	07-11-1996
			JP	2000186226 A	04-07-2000
			JP	3128245 B2	29-01-2001
			JP	10506672 T	30-06-1998
			PL	323132 A1	16-03-1998
			PL	185106 B1	28-02-2003
			RU	2168326 C2	10-06-2001
			US	6099592 A	08-08-2000